

LI ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2009 THOMSON REUTERS on STN
 ACCESSION NUMBER: 1995-063900 [09] WPINDEX Full-text
 DOC. NO. CPI: C1995-028423 [09]
 TITLE: Styrene*-type resin compsn with improved workability and
 mechanical properties - including styrene* resin with
 syndiotactic structure, organic cyclic phosphoric ester
 cpd and carboxylate of alkali metal, etc.
 DERWENT CLASS: A13; E11; E12
 INVENTOR: HARUNA T; TAKEUCHI T
 PATENT ASSIGNEE: (ASAE-C) ASAHI DENKA KOGYO KK
 COUNTRY COUNT: 1

PATENT INFO ABBR.:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN IPC
JP 06340786	A	19941213	(199509)*	JA	10[0]	<--
JP 3338514	B2	20021028	(200278)	JA	10	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
JP 06340786 A		JP 1993-154232	19930531
JP 3338514 B2		JP 1993-154232	19930531

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
JP 3338514 B2	Previous Publ	JP 06340786 A

PRIORITY APPLN. INFO: JP 1993-154232 19930531

AN 1995-063900 [09] WPINDEX Full-text

AB JP 06340786 A UPAB: 20050511

The compsn comprises 100 pts wt of (A) styrene-type resin having syndiotactic structure with 0.01 to 5 pts wt of (B) at least one of carboxylates of alkali metals, beta-diketonates of alkali metals and beta-ketoacetates of alkali metals and 0.01 to 5 pts wt of (C) at least one organic cyclic phosphoric ester cpd of formula (I), all compounded. In (I), R1= H or 1-4C alkyl; R2 and R3= H, 1-12C alkyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl; M= Gp III metal, Gp IV metal or H; X= -OH when M is Gp III metal, =O or -(OH)2 when is Gp IV metal and is absent when M is H; and n = 1 when M is H and 2 when M is Gp III or Gp IV metal. (B) is an aliphatic monocarboxylate of Li. M in formula (I) is Al. (A) has wt average mol wt of at least 10000.

ADVANTAGE - The compsn has improved workability and mechanical properties.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-340786

(43) 公開日 平成6年(1994)12月13日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 25/00	K F X			
C 0 8 K 5/06				
5/09				
5/10	K F Y			
5/521	K G B			
審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 10 頁)				

(21) 出願番号 特願平5-154232

(22) 出願日 平成5年(1993)5月31日

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 香名 徹

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内

(72) 発明者 竹内 孝

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 三浦 良和

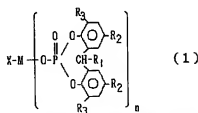
(54) 【発明の名称】 スチレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 結晶性を大幅に改善することにより、加工性が改善されたシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂組成物を提供する。

【構成】 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂 1 0 0 重量部に対して、(a) アルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属 β-ジケトナートあるいはアルカリ金属 β-ケト酢酸エステル塩の少なくとも一種 0. 0 1 ~ 5 重量部および (b) 次の一般式 (1) で表される環状有機酸エステル化合物の少なくとも一種 0. 0 1 ~ 5 重量部を配合してなるスチレン系樹脂組成物。

【化 1】



(式中、R₁は水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基を示し、R₂およびR₃はそれぞれ水素原子、炭素原子数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、Mは周期律表第三族または第四族の金属原子または水素原子を示し、XはMが周期律表第三族の金属原子を示す場合にはH O-を示し、Mが周期律表第四族の金属原子を示す場合にはO-または(H O)-を示し、Mが水素原子を示す場合にはXは存在せず、nはMが水素原子を示す場合には1を示し、その他の場合には2を示す。)

1

2

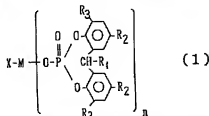
【特許請求の範囲】

【請求項1】 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂100重量部に対して、(a) アルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属β-ジケトナートあるいはアルカリ金属β-ケト酢酸エステル塩の少なくとも*

*も一種0.01~5重量部および(b) 次の一般式

(1) で表される環状有機リン酸エステル化合物の少なくとも一種0.01~5重量部を配合してなる、スチレン系樹脂組成物。

【化1】



(式中、R₁は水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基を示し、R₂およびR₃はそれぞれ水素原子、炭素原子数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、Mは周期律表第三族または第四族の金属原子または水素原子を示し、XはMが周期律表第三族の金属原子を示す場合にはH O-を示し、Mが周期律表第四族の金属原子を示す場合にはO-または(H O)-を示し、Mが水素原子を示す場合にはXは存在せず、nはMが水素原子を示す場合には1を示し、その他の場合には2を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、スチレン系樹脂組成物に関し、詳しくは主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂にアルカリ金属化合物および環状有機リン酸エステル化合物を配合してなる、加工性、機械的物性等の改善されたスチレン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び問題点】 従来からラジカル重合法等により製造されるスチレン系樹脂は、その立体構造がアタクチック構造を有しており、種々の成形法、例えば射出成形、押出成形、中空成形、真空成形、注入成形などの方法によって、様々な形状のものに成形され、家庭電器器具、事務機器、家庭用品、包装容器、玩具、家具、合成紙その他産業資材などとして幅広く用いられている。しかしながら、このようなアタクチック構造のスチレン系樹脂は、結晶化しないため、機械的強度や耐熱性、耐薬品性に劣るという欠点があった。

【0003】 これらの欠点は、すべて、結晶化しないことによるものであり、シンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂は結晶化して上記の問題点を解決できることが知られているが(特開昭62-104818号公報、特開昭62-257948号公報、特開昭62-257950号公報)、シンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂は、その成形品を結晶化させるために高い成形温度が要求されていた。

【0004】 このため、特開平1-201350号公報

20 には有機リン酸エステル金属塩からなる造核剤を配合することにより、結晶化速度を大きくし、低温での成形を可能とさせることが提案されている。

【0005】 しかしながら、これらの化合物による改善効果は実用上は未だ満足できるものではなく、特に、シンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂の成形性の改善という観点からはさらに改良が求められていた。

【0006】

【問題点を解決するための手段】 本発明者等はいかか現状に鑑み、種々検討を重ねた結果、シンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂にアルカリ金属有機カルボン酸塩、アルカリ金属β-ジケトナートまたはアルカリ金属β-ケト酢酸エステル塩および特定の環状有機リン酸エステル化合物を添加することにより、結晶性を大幅に改善することで加工性をも改良できることを見出し本発明に到達した。

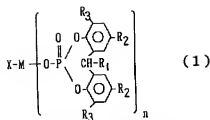
【0007】 即ち本発明は、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂100重量部に対して、

(a) アルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属β-ジケトナートあるいはアルカリ金属β-ケト酢酸エステル塩の少なくとも一種0.01~5重量部および(b) 次の一般式(1) で表される環状有機リン酸エステル化合物の少なくとも一種0.01~5重量部を配合してなる、スチレン系樹脂組成物を提供するものである。

【0008】

【化2】

3



(式中、R₁は酸素原子または炭素原子数1~4のアルキル基を示し、R₂およびR₃はそれぞれ酸素原子、炭素原子数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、Mは周期律表第三族または第四族の金属原子または水素原子を示し、XはMが周期律表第三族の金属原子を示す場合にはH O-を示し、Mが周期律表第四族の金属原子を示す場合にはO=または(H O)-を示し、Mが酸素原子を示す場合にはXは存在せず、nはMが炭素原子を示す場合には1を示し、その他の場合には2を示す。)

【0009】以下、本発明のステレン系樹脂組成物について詳述する。

【0010】本発明で用いられる(a)成分のアルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属β-ジケトナートまたはアルカリ金属β-ケト酢酸エステル塩を構成するアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどがあげられる。

【0011】また、アルカリ金属カルボン酸塩を構成するカルボン酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、オクテル酸、イソオクチル酸、ノナン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸、ペヘン酸、モンタン酸、メリシン酸、β-ドデシルメルカプト酢酸、β-ドデシルメルカプトプロピオン酸、β-N-ラウリルアミノプロピオン酸、β-N-メチル-N-ラウロイルアミノプロピオン酸などの脂肪族モノカルボン酸；マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、クエン酸、ブタンリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族多価カルボン酸；ナフテン酸、シクロペンタンカルボン酸、1-メチルシクロペンタンカルボン酸、2-メチルシクロペンタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、1-メチルシクロヘキサンカルボン酸、4-メチルシクロヘキサンカルボン酸、3,5-ジメチルシクロヘキサンカルボン酸、4-ブチルシクロヘキサンカルボン酸、4-オクチルシクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキセンカルボン酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸などの脂環式モノまたはポリカルボン酸；安息香酸、トリアル酸、キシリル酸、エチル安息香酸、4-第三ブチル安息香酸、サリチル酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの芳香族モノまたはポリカルボン酸などがあげられる。

【0012】また、アルカリ金属β-ジケトナートを構成するβ-ジケトンとしては、例えば、アセチルアセトン、ヒバロイルアセトン、パルミトイルアセトン、ベン

4

ゾイルアセトン、ヒバロイルベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタンなどがあげられる。

【0013】また、アルカリ金属β-ケト酢酸エステル塩を構成するβ-ケト酢酸エステルとしては、例えば、アセト酢酸エチル、アセト酢酸オクチル、アセト酢酸ラウリル、アセト酢酸ステアリル、ベンゾイル酢酸エチル、ベンゾイル酢酸ラウリルなどがあげられる。

【0014】本発明で用いられる(a)成分のアルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属β-ジケトナートあるいはアルカリ金属β-ケト酢酸エステル塩は、上記アルカリ金属とカルボン酸、β-ジケトン化合物あるいはβ-ケト酢酸エステルとの塩であり、従来周知の方法で製造することができる。また、これら(a)成分のアルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属β-ジケトナートあるいはアルカリ金属β-ケト酢酸エステル塩の中でも、アルカリ金属の脂肪族モノカルボン酸塩、特に、リチウムの脂肪族カルボン酸塩が好ましく、とりわけ炭素原子数8~20の脂肪族モノカルボン酸塩が好ましい。

【0015】上記アルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属β-ジケトナートあるいはアルカリ金属β-ケト酢酸エステル塩の添加量は、ステレン系樹脂100重量部に対して0.01~5重量部であり、特に、0.05~3重量部が好ましい。

【0016】また、本発明の(b)成分の一般式(1)で表される環状有機リ酸エステル化合物において、R₁で示される炭素原子数1~4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、イソブチルなどがあげられる。また、R₂およびR₃で示される炭素原子数1~12のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、アミル、第三アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、第三ドデシルなど；アルキル基としては、フェニル、オートリル、m-トリルなど；シクロアルキル基としては、シクロブ

5

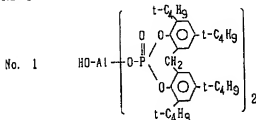
チル、シクロヘキシル、シクロペンチル、シクロヘプチルなど；アラルキル基としては、ベンジル、 α 、 α -ジメチルベンジル、 α -メチルベンジルなどがあげられる。

【0017】また、Mで表される周期律表第三族または第四族の金属原子としては、アルミニウム、ガリウム、ゲルマニウム、錫、チタン、ジルコニウムなどがあげられ、特にMがアルミニウムである化合物が好ましい。

【0018】従って、本発明で用いられる前記一般式(1)で表される化合物としては、例えば、次に示すような化合物があげられる。

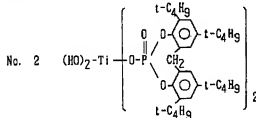
【0019】

【化3】



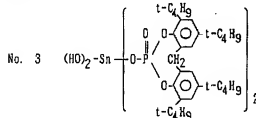
【0020】

【化4】



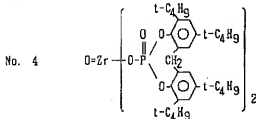
【0021】

【化5】



【0022】

【化6】

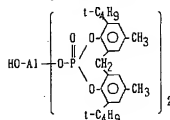


【0023】

【化7】

6

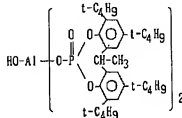
No. 5



【0024】

【化8】

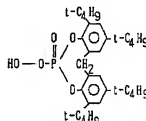
No. 6



【0025】

【化9】

No. 7



【0026】これらの(b)成分の環状有機リン酸エステル化合物は、例えば、酸性環状有機リン酸エステルのアルカリ金属塩と多価金属ハロゲン化物あるいは酸化多価金属ハロゲン化物とを反応させ、その後必要に応じて加水分解する方法、酸性環状有機リン酸エステルと多価金属アルコキシドとを反応させ、その後必要に応じて加水分解する方法などにより容易に製造することができる。

【0027】また、上記環状有機リン酸エステル塩基性多価金属塩はその粒径についても特に制限を受けず、例えば、平均粒径0.01~50ミクロンのものを用いることができる。

【0028】この環状有機リン酸エステル化合物の添加量は、スチレン系樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部であり、好ましくは0.03~3重量部である。

【0029】また、(a)成分のアルカリ金属塩化合物と(b)成分の環状有機リン酸エステル化合物の比率は特に制限を受けないが、特に、(a)成分のアルカリ金属塩化合物の添加量が(b)成分の環状有機リン酸エステル化合物の添加量の等当量以上である場合に本発明の効果が著しい。

【0030】本発明で用いられるスチレン系樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(アルコキシ

7

スチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)およびこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体等があげられる。

【0031】なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソプロピルスチレン)、ポリ(ターシャリーブチルスチレン)などがあり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などがある。また、ポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。これらのうち特に好ましいスチレン系樹脂としては、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(p-フルオロスチレン)、さらにはスチレンとp-メチルスチレンの共重合体をあげることができる。

【0032】また、本発明に用いるスチレン系樹脂は、分子重については制限はないが、重量平均分子量が10,000以上のものが好ましく、とりわけ、50,000以上のものが最適である。上記した本発明で用いるスチレン系樹脂は、主としてシンジオタクチック構造を有するものである。主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂としては同位体炭素による核磁気共鳴法($^1\text{C-NMR}$ 法)で測定した、連続する2個の構成単位の存在割合を示すダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上のものを指す。

【0033】本発明において、各成分を添加する方法は特に制限を受けず、一般に用いられる方法、例えば、スチレン系樹脂粉末あるいはペレットと、添加剤粉末をドライブレンドする方法、各成分を高濃度で含有するマスターバッチを作成し、これをスチレン系樹脂に添加する方法などを用いることができる。また、本発明のスチレン系樹脂組成物は、押出成形、射出成形、真空成形、ブロー成形、架橋発泡成形などの周知の加工方法により、各種成型品、繊維、二軸延伸フィルム、シートなどとして使用することができる。

【0034】また、本発明のスチレン系樹脂組成物は各種の後処理を施される用途、例えば、医療用途または食品包装用途などの放射線による滅菌を施される用途、あるいは塗装性などの表面特性の改善のために、成形後、低温プラズマ処理などが施される用途などにも用いることができる。

【0035】また、本発明のスチレン系樹脂組成物には、必要に応じて、フェノール系抗酸化剤、有機ホスファイトまたはホスホナイトなどの有機リン系抗酸化剤、チオエーテル系抗酸化剤、紫外線吸収剤あるいはヒンダードアミン化合物などの光安定剤を加え、その酸化安定性および光安定性をさらに改善することができ、特に、

8

フェノール系抗酸化剤および/または有機リン系抗酸化剤を併用することによって加熱加工時の着色および機械的物性の低下を防止することができる。

【0036】本発明で使用するフェノール系抗酸化剤としては、例えば、2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ステアリル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ジステアリル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート、チオジエチレンビス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、4, 4'-チオビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2-オクタチルチオ-4, 6-ジ(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-s-トリアジン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェニル)、ビス〔3, 3'-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチルアシッド〕グリコールエステル、4, 4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、ビス〔2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニル〕テレフタレート、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル〕イソシアレート、テトラキス〔メチレン-3-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、3, 9-ビス〔1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカンビス〔β-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-ブチルフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコールビス〔β-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート〕などがあげられる。

【0037】これらのフェノール系抗酸化剤の添加量は、スチレン系樹脂100重量部に対し、0.001~5重量部、好ましくは0.01~3重量部である。

【0038】本発明で使用する有機リン系抗酸化剤としては、例えば、トリス(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリトールジホスファ

9

イト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4, 4'-n-プロピリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)-1, 1, 3-トリス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタントリスホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)オクチルホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)オクタデシルホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)フルオロホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ビスフェニレンジホスホナイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファエナンスレン-10-オキシドなどがあげられる。

【0039】これらの有機含リン化合物の添加量は、スチレン系樹脂100重量部に対し、0.001~5重量部、好ましくは0.01~3重量部である。

【0040】チオエーテル系抗酸化剤としては、たとえば、チオジプロピオン酸のジラウリル、ジミリスチル、ミリスチルステアリル、ジステアリルエステルなどのジアルキルチオジプロピオネート類およびペンタエリスリトールテトラ(β-ドデシルメルカプトプロピオネート)などのポリオール類のβ-アルキルメルカプトプロピオネート酸エステル類などがあげられる。

【0041】紫外線吸収剤としては、たとえば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)などの2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾール)フェニル、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-カルボキシフェニル)ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコールエステルなどの2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類；フェニルサリシレート、トリノルニールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル

10

チル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキザニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキザニリドなどの置換オキザニリド類；エチル-α-シアノ-β, β-ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレートなどのシアノアクリレート類などがあげられる。

【0042】ヒンダードアミン化合物などの光安定剤としては、たとえば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブタンテトラカルボキシレート、テトラテス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラエチル-4-ピペリルアミノ)ヘキサン/ジプロモエタン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザダデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザダデカン、1, 6, 11-トリス(2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ)ウンデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカンなどのヒンダードアミン化合物があげられる。

【0043】その他、本発明のスチレン系樹脂組成物に

は、必要に応じて、ノニオン系、カチオン系またはアニオン系の帯電防止剤、アルミニウム-p-第三ブチルベンゾエート、ジベンジリデンソルビトール、ビス(4-メチルベンジリデン)ソルビトールなどの他の造核剤、ハイドロタルサイト類、アルカリ土類金属の脂肪族カルボン酸塩、顔料、染料、充填剤、発泡剤、難燃剤、滑剤、加工助剤などを加えることができる。

【0044】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。

【0045】製造例1 (No. 1化合物の製造)

2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)ホスフェート・ナトリウム塩10.16g (0.02モル)をメタノールに溶解し、40℃で攪拌しながら三塩化アルミニウム6水塩2.41g (0.01モル)を50mlの水溶液として30分を要して滴下した。滴下終了後、メタノール還流下に4時間攪拌し室温まで冷却後、3規定水酸化ナトリウム水溶液を加えpHを6とした。生成物をろ別し、水洗後乾燥し、融点300℃以上の白色粉末9.63gを得た。

【0046】生成物の分析結果は下記の通りであり、目的物であることを確認した。

アルミニウム含有率: 2.75% (計算値: 2.66%)

リン含有率: 6.20% (計算値: 6.11%)

赤外線分光分析 (cm⁻¹): 3400 (ν_{OH}), 1470 (ν_{r-e}), 1230, 1100および940 (ν_{r-e})

【0047】製造例1と同様の方法により、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェニル)ホスフェート・ナトリウム塩を用いてNo. 5の化合物を、2, 2'-メチルメチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)ホスフェート・ナトリウム塩を用いてNo. 6の化合物を得た。

【0048】製造例2 (No. 2化合物の製造)

2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)アジドホスフェート9.36g (0.02モル)をトルエンに溶解し、テトラソプロピルチタネート2.84g (0.01モル)のトルエン溶液を加えた。80℃で2時間攪拌後、水2gを加え、80℃で更に2時間攪拌した。室温まで冷却し、生成物をろ過、乾燥し、融点300℃以上の白色粉末9.68gを得た。

【0049】生成物の分析結果は下記の通りであり、目的物であることを確認した。

チタン含有率: 4.58% (計算値: 4.55%)

リン含有率: 6.03% (計算値: 5.89%)

赤外線分光分析 (cm⁻¹): 3400 (ν_{OH}), 1470 (ν_{r-e}), 1260, 1100および920

(ν_{r-e})

【0050】製造例3 (No. 3化合物の製造)

2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)ホスフェート・ナトリウム塩10.16g (0.02モル)をメタノールに溶解し、50℃で攪拌しながら四塩化錫8水塩4.04g (0.01モル)を50mlの水溶液として30分を要して滴下した。滴下終了後、メタノール還流下に4時間攪拌し、室温まで冷却した。生成物をろ別し、水洗後乾燥し、融点300℃以上の白色粉末10.44gを得た。

【0051】生成物の分析結果は下記の通りであり、目的物であることを確認した。

錫含有率: 10.10% (計算値: 10.57%)

リン含有率: 5.65% (計算値: 5.52%)

赤外線分光分析 (cm⁻¹): 3400 (ν_{OH}), 1470 (ν_{r-e}), 1220, 1060および950 (ν_{r-e})

【0052】製造例4 (No. 4化合物の製造)

2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)ホスフェート・ナトリウム塩10.16g (0.02モル)をメタノールに溶解し、50℃で攪拌しながら二塩化酸化ジルコニウム8水塩3.22g (0.01モル)を50mlの水溶液として30分を要して滴下した。滴下終了後、メタノール還流下に4時間攪拌し、室温まで冷却した。生成物をろ別し、水洗後乾燥し、融点300℃以上の白色粉末10.12gを得た。

【0053】生成物の分析結果は下記の通りであり、目的物であることを確認した。

ジルコニウム含有率: 8.56% (計算値: 8.47%)

リン含有率: 5.70% (計算値: 5.76%)

赤外線分光分析 (cm⁻¹): 3400 (ν_{OH}), 1470 (ν_{r-e}), 1230, 1080および940 (ν_{r-e})

【0054】実施例1~12、比較例1~6

シンジオタクチックポリスチレン (重量平均分子量: 290,000 数平均分子量: 158,000 融点: 270℃ シンジオタクティシティ: 96%) 100重量部に対して、表-1に示すように環状有機リン酸エステル化合物 (化合物No. 1) を0.3重量部とミリスチン酸リチウム0.2重量部を溶解混練して得た樹脂組成物を、300℃で厚さ0.3mmにプレス成形し、氷水中で急冷して透明なプレス板を得た。

【0055】続いて、このプレス板を3mm×3mmの正方形に切って試料を作成し、この試料を用いて脱偏光測定を行なった。ここで脱偏光測定は、試料を2枚のカパーガラスの間に挟み、300℃の溶融炉で3分間融解させ、結晶化温度80℃と150℃で結晶化速度を測定することにより行なった。

13

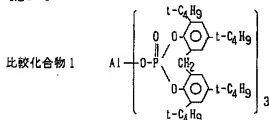
【0056】また、上記樹脂組成物を樹脂温度300℃、金型温度120℃で射出成形してダンベル状の試験片を作成した。この成形の際の離型性ならびに成形品の外観を評価した。

【0057】実施例2から実施例12は表-1に示すアルカリ金属塩および環状有機リン酸エステル化合物を実施例1で用いたシンジオタクチックポリスチレンに配合して、実施例1と同様にして試験片を得た。

【0058】比較例1から比較例6は表-1に示すアルカリ金属塩および環状有機リン酸エステル化合物を、実施例1で用いたシンジオタクチックポリスチレンに配合して実施例1と同様にして試験片を得た。なお、下記に示す化合物をそれぞれ比較化合物1または2として使用した。これらの結果を表-2に示す。

【0059】

【化10】

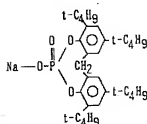


【0060】

【化11】

14

比較化合物2



【0061】評価方法

10 結晶化速度 $t_{1/2}$ は半量結晶化時間の逆数 (1/秒) を示す。即ち所定の結晶化温度における到達結晶化度の半分になる時間の逆数である。なお、 $t_{1/2}$ は大きいほど結晶化が速く起こることを示す。

離型性：○ 通常の操作で容易に金型から成形品が離れる。

○ 通常の操作で金型から成形品が離れる。

× 工具を用いたり、再加熱等の操作を行わないと金型から成形品が離れない。

20 外観：◎ 色ムラ、クレージング、クラックが全くない。

○ 色ムラ、クレージング、クラックがほとんどない。

× 成形品の一部に色ムラ、クレージングあるいはクラックが明らかに発生している。

【0062】

【表1】

表-1 評価したアルカリ金属塩および環状有機リン酸エステル化合物と
その配合量(質量%)

	アルカリ金属塩	配合量	環状有機リン酸 エステル化合物	配合量
実施例 1	ミリスチン酸リチウム	0.2	化合物No. 1	0.3
実施例 2	ミリスチン酸リチウム	0.2	化合物No. 2	0.3
実施例 3	ミリスチン酸リチウム	0.2	化合物No. 3	0.3
実施例 4	ミリスチン酸リチウム	0.2	化合物No. 4	0.3
実施例 5	ミリスチン酸リチウム	0.2	化合物No. 5	0.3
実施例 6	ミリスチン酸リチウム	0.2	化合物No. 6	0.3
実施例 7	ミリスチン酸リチウム	0.2	化合物No. 7	0.3
実施例 8	ステアリン酸リチウム	0.2	化合物No. 1	0.3
実施例 9	ステアリン酸 ナトリウム	0.2	化合物No. 1	0.3
実施例 10	12-ヒドロキシステ アリン酸リチウム	0.2	化合物No. 1	0.3
実施例 11	安息香酸リチウム	0.2	化合物No. 1	0.3
実施例 12	リチウムアセチル アセトナート	0.2	化合物No. 1	0.3
比較例 1	———	——	化合物No. 1	0.5
比較例 2	ミリスチン酸リチウム	0.2	比較化合物1	0.3
比較例 3	ステアリン酸 カルシウム	0.2	化合物No. 1	0.3
比較例 4	ミリスチン酸リチウム	0.5	———	——
比較例 5	———	——	比較化合物2	0.5
比較例 6	ミリスチン酸リチウム	0.2	比較化合物2	0.3

[0063]

【表2】

表-2

		結晶化速度 $t_{1/2}$ (秒 ⁻¹)		加工性	
		結晶化温度 80℃	結晶化温度 150℃	離型性	外觀
実施例	1	0.63	1.07	◎	◎
	2	0.59	1.03	◎	◎
	3	0.57	0.96	◎	○
	4	0.55	0.95	◎	○
	5	0.60	1.04	◎	◎
	6	0.61	1.05	◎	◎
	7	0.56	0.96	◎	○
	8	0.62	1.06	◎	◎
	9	0.63	1.06	◎	◎
	10	0.62	1.05	◎	◎
	11	0.62	1.05	◎	○
	12	0.58	1.01	○	◎
比較例	1	結晶化せず	0.13	×	△
	2	0.31	0.57	△	○
	3	0.30	0.55	△	△
	4	0.38	0.63	○	○
	5	0.49	0.80	○	○
	6	0.47	0.76	○	○

【0064】

【発明の効果】アルカリ金属カルボン酸塩または環状有機リン酸エステル化合物を各々単独で用いた場合には、ステレン系樹脂の結晶化速度等はある程度改善されるものの、その効果は実用上は満足しえるものではなく不十分である。また、アルカリ土類金属カルボン酸塩と環状有機リン酸エステル化合物を併用した場合、あるいはアルカリ金属カルボン酸塩と環状有機リン酸エステル多価

金属塩（比較化合物）を併用した場合にもその改善効果は不十分である。

【0065】これに対し、アルカリ金属化合物と環状有機リン酸エステル化合物を併用した本発明の組成物は、結晶化速度がさらに改善され、離型性や外観などの加工性が改善されており、成形サイクルの短縮が期待できる本発明の効果が極めて特異的なものであることが明らかである。